

**Mit Effektpigmenten pigmentierte, pulverförmige
Beschichtungsstoffe, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre
Verwendung**

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, mit Effektpigmenten pigmentierte, pulverförmige Beschichtungsstoffe. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung von mit Effektpigmenten pigmentierten, pulverförmigen Beschichtungsstoffen. Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen, mit Effektpigmenten pigmentierten, pulverförmigen Beschichtungsstoffe für die Herstellung farb- und/oder effektgebender Beschichtungen.

Die optischen Eigenschaften, wie Brillanz, Helligkeit und Farbflop, einer effektgebenden Beschichtung hängen von dem Grad der parallelen Ausrichtung der blättchenförmigen Effektpigmente in der gehärteten Beschichtung zu ihrer Oberfläche ab. Flüssige Beschichtungsstoffe werden so formuliert, dass sich die blättchenförmigen Effektpigmente beim Trocknen und Aushärten parallel zu Oberfläche der resultierenden Beschichtung ausrichten können. Bei pulverförmigen Beschichtungsstoffen, insbesondere Pulverlacken, ist dies nicht möglich, da die pulverförmigen Beschichtungsstoffe bei der Härtung, insbesondere der thermischen Härtung, kein so niedrig viskoses Stadium wie die flüssigen Beschichtungsstoffe durchlaufen. Pulverförmige Beschichtungsstoffe oder Pulverlacke bestehen bekanntermaßen aus angenähert kugelförmigen, dimensionsstabilen Partikeln oder Harzteilen, die bei der Härtung, insbesondere bei der thermischen Härtung, zusammenschmelzen, aber nicht vollständig ineinander verfließen. Bei der Herstellung von effektgebenden Pulverlacken, insbesondere metalleffektgebenden, nach dem üblicherweise angewandten Bonding-Verfahren werden die blättchenförmigen Effektpigmente auf der Oberfläche der dimensionsstabilen Partikel oder

Harzteilchen gleichmäßig fixiert. Deshalb liegen die blättchenförmigen Effektpigmenten nach der Applikation der Pulverlacke statistisch in alle Richtungen ausgerichtet vor. Diese statistische Richtungsverteilung liegt dann auch in der hieraus hergestellten Beschichtung vor. Deshalb resultiert - wenn überhaupt - nur ein sehr geringer Grad der Ausrichtung der blättchenförmigen Effektpigmente parallel zur Oberfläche der Beschichtung. Aus diesem Grund haben die Beschichtungen, die aus mit Effektpigmenten pigmentierten Pulverlacken hergestellt worden sind, nicht die Brillanz, die Helligkeit und den Farbflop, wie die Beschichtungen, die aus mit den entsprechenden Effektpigmenten pigmentierten, flüssigen Beschichtungsstoffen hergestellt worden sind.

Pulverförmige Beschichtungsstoffe oder Pulverlacke haben gegenüber flüssigen, insbesondere organischen Lösemitteln enthaltenden, Beschichtungsstoffen den entscheidenden Vorteil, dass sie bei der Applikation und der Aushärtung keine flüchtigen organischen Verbindungen oder nur sehr geringer Mengen hiervon freisetzen. Außerdem kann das pulverförmige Overspray, das bei der Pulverlackierung anfällt, sehr leicht aufgefangen und wieder verwendet werden. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, die Einarbeitung von blättchenförmigen Effektpigmenten in Pulverlacke und damit den Grad der Ausrichtung der blättchenförmigen Effektpigmente parallel zur Oberfläche der Beschichtung zu verbessern.

So ist es aus der deutschen Patentanmeldung DE 100 18 581 A 1 bekannt, dass die Einarbeitung und die Ausrichtung von blättchenförmigen Aluminiumeffektpigmenten durch ihre Anteigung mit Niotensiden verbessert werden können.

Die deutsche Patentanmeldung DE 100 27 294 A 1 schlägt vor, die Einarbeitung und die Ausrichtung durch die Verwendung von

blättchenförmigen Aluminiumeffektpigmenten mit besonders breiter Korngrößenverteilung zu verbessern.

Nach der deutschen Patentanmeldung DE 100 27 270 A 1 kann die Ausrichtung parallel zur Oberfläche durch die Verwendung von Leafing-Aluminiumeffektpigmenten, die bekanntermaßen in niedrigviskosen, flüssigen Schichten aus Beschichtungsstoffen aufschwimmen, verbessert werden.

In der deutschen Patentanmeldung DE 100 27 267 A 1 wird vorgeschlagen, die Einarbeitung und die Ausrichtung von blättchenförmigen Effektpigmenten durch ihre Einbettung in Oligomere oder Polymere, die einen Schmelzpunkt oder Schmelzbereich von mindestens 10 °C unterhalb des Schmelzpunkts oder des Schmelzbereichs der Bindemittel der Pulverlacke haben, zu verbessern. Ob die durch die Einbettung resultierenden Partikel blättchenförmig sind und ob sie die blättchenförmigen Effektpigmente in vollständiger oder nahezu vollständiger paralleler Ausrichtung zu ihrer Oberfläche enthalten, geht aus der DE 100 27 267 A 1 nicht hervor.

Aus den deutschen Patentanmeldungen DE 100 58 860 A 1 und DE 101 20 770 A 1 ist es bekannt, blättchenförmige Effektpigmente auf transparente, dimensionsstabile Partikel oder Pulverlacke zu applizieren, indem man Dispersionen von blättchenförmigen Effektpigmenten in Bindemittellösungen in Wirbelschichten der Partikel oder Pulverlacke einsprüht.

Die bekannten Maßnahmen führen alle zu einer deutlichen Verbesserung der Einarbeitung und der Ausrichtung von blättchenförmigen Effektpigmenten, sodass die betreffenden Beschichtungen bessere optischen Eigenschaften aufweisen und manchmal sogar die so genannte

Automobilqualität erreichen (vgl. hierzu auch das europäische Patent EP 0 352 298 B 1, Seite 15, Zeile 42, bis Seite 17, Zeile 40) und zur Überlackierung von Automobilen der Oberklasse geeignet sind. Dieses Qualitätsniveau wird aber nicht in allen Fällen sicher und reproduzierbar erreicht, sodass die Einarbeitung und die Ausrichtung von blättchenförmigen Effektpigmenten in pulverförmigen Beschichtungsstoffen oder Pulverlacken weiter verbessert werden müssen.

Aus den amerikanischen Patenten US 5,059,245 A 1 und US 5,171,363 A 1 ist es bekannt, blättchenförmige Interferenzpigmente, die einen besonders starken Farbflop zeigen (so genannte OVP, optically variable pigments), herzustellen, indem man die Interferenzschichten auf der Oberfläche einer Folie in der Reihenfolge, in der sie in den OVP vorliegen, erzeugt. Anschließend wird die Folie aufgelöst, wodurch eine Dispersion der OVP resultiert. Diese können in der Form der Dispersion in Tinten und flüssige Beschichtungsstoffe eingearbeitet werden. Zu Einarbeitung in pulverförmige Beschichtungsstoffe oder Pulverlacke sind sie nicht geeignet.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue, mit Effektpigmenten, insbesondere blättchenförmigen Effektpigmenten, pigmentierte, pulverförmige Beschichtungsstoffe, insbesondere Pulverlacke, zu finden, die die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweisen, sondern sich leicht und sehr gut reproduzierbar herstellen lassen und Beschichtungen mit hervorragenden optischen Eigenschaften, insbesondere mit hoher Brillanz, hoher Helligkeit und besonders starkem Farbflop, liefern, in denen die Effektpigmente, insbesondere die blättchenförmigen Effektpigmente, einen besonders hohen Grad der Ausrichtung parallel zu Oberfläche der Beschichtungen aufweisen.

Demgemäß wurden die neuen pulverförmigen Beschichtungsstoffe, bestehend aus

- (A) blättchenförmigen Partikeln mit einem Verhältnis von laminarem Durchmesser D zur Schichtdicke d von $D : d = 100 : 1$ bis $10 : 1$, enthaltend mindestens ein blättchenförmiges Effektpigment in vollständiger oder nahezu vollständiger paralleler Ausrichtung zur Oberfläche der blättchenförmigen Partikel, und
- (B) von blättchenförmigen Effektpigmenten freien, transparenten, dimensionsstabilen, nicht blättchenförmigen Partikeln oder blättchenförmigen Partikeln mit einem Verhältnis von laminarem Durchmesser D zur Schichtdicke d von $D : d < 10 : 1$,

gefunden, die im Folgenden als »erfindungsgemäße Beschichtungsstoffe« bezeichnet werden.

Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe gefunden, bei dem man

- (I) mindestens ein blättchenförmiges Effektpigment in der wässrigen und/oder organischen Lösung mindestens eines polymeren und/oder oligomeren Bindemittels dispergiert und
- (II) die resultierende Dispersion (I)
 - (II.1) mit Hilfe eines gerichteten Applikationsverfahrens, durch das eine Ausrichtung der Effektpigmente in eine bestimmte Vorzugsrichtung erzeugt wird, auf einen temporären Träger appliziert oder

- (II.2) mit Hilfe eines ungerichteten Applikationsverfahrens, durch das keine Ausrichtung der Effektpigmente in eine bestimmte Vorzugsrichtung erzeugt wird, auf eine auf dem temporären Träger befindliche, transparente, durch ein gerichtetes Applikationsverfahren hergestellte Schicht appliziert und
- (III) die resultierende Schicht (II.1) oder (II.2) trocknet oder trocknet und härtet,
- (IV) die resultierende Schicht (III) für sich alleine oder in Verbindung mit der optisch transparenten Schicht in der Form von blättchenförmigen Teilen von dem temporären Träger ablöst,
- (V) die resultierenden blättchenförmigen Teile (IV) zerkleinert und klassiert, sodass die blättchenförmigen Partikel (A) resultieren, und
- (VI) die blättchenförmigen Partikel (A) mit den Partikeln (B) vermischt.

Im Folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe als »erfindungsgemäßes Verfahren« bezeichnet.

Weitere Erfindungsgegenstände gehen aus der Beschreibung hervor.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, dass die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrunde lag, mit Hilfe der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe und des erfindungsgemäßen Verfahrens gelöst werden konnte. Insbesondere war es überraschend, dass sich die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe besonders einfach und sehr gut reproduzierbar herstellen ließen und erfindungsgemäße Beschichtungen

mit hervorragenden optischen Eigenschaften, insbesondere mit hoher Brillanz, höher Helligkeit und besonders starken Farbflop, lieferten, in denen die Effektpigmente, insbesondere die blättchenförmigen Effektpigmente, einen besonders hohen Grad der Ausrichtung parallel zur Oberfläche der erfindungsgemäßen Beschichtungen aufwiesen. Vor allem aber überraschte, dass die erfindungsgemäßen Beschichtungen die Automobilqualität aufwiesen und daher für die Lackierung von Automobilen, insbesondere von Automobilen der Oberklasse, geeignet waren.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe bestehen aus den beiden Bestandteilen (A) und (B).

Bei dem Bestandteil (A) handelt es sich um blättchenförmige Partikel (A) mit einem Verhältnis von laminaem Durchmesser D zur Schichtdicke d von $D : d = 100 : 1$ bis $10 : 1$, insbesondere $80 : 1$ bis $20 : 1$, enthaltend mindestens ein blättchenförmiges Effektpigment in vollständiger oder nahezu vollständiger paralleler Ausrichtung zur Oberfläche der blättchenförmigen Partikel (A).

Anzahl und Art der Effektpigmente richten sich nach dem optischen Effekt, der eingestellt werden soll. Dabei kann es sich um einen Metallic-Effekt, einen Perlglanz-Effekt oder einen sehr starken Farbflop, beispielsweise von Rot nach Blau oder von Grün nach Gold, handeln. Die optischen Effekte können auch miteinander kombiniert werden.

Vorzugsweise werden die blättchenförmigen Effektpigmente aus der Gruppe, bestehend aus Aluminiumpigmenten, Goldbronzen, feuergefärbten Bronzen, Eisenoxid-Aluminium-Pigmenten, Fischsilber, basischem Bleicarbonat, Bismutoxidchlorid, Metalloxid-Glimmer-Pigmenten, Interferenzpigmenten, die einen starken Farbflop zeigen

(OVP), mikronisiertem Titandioxid, blättchenförmigem Graphit, blättchenförmigem Eisenoxid und flüssigkristallinen Pigmenten, ausgewählt. Diese Effektpigmente sind üblich und bekannt und werden beispielsweise in Römpp-Online, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 2002, »Effektpigmente«, oder den Patentanmeldungen und Patenten DE 36 36 156 A 1, DE 37 18 446 A 1, DE 37 19 804 A 1, DE 39 30 601 A 1, EP 0 068 311 A 1, EP 0 264 843 A 1, EP 0 265 820 A 1, EP 0 283 852 A 1, EP 0 293 746 A 1, EP 0 417 567 A 1, US 4,828,826 A 1, US 5,244,649 A 1, US 5,059,245 A 1 oder US 5,171,363 A 1 beschrieben.

Die Teilchengröße der blättchenförmigen Effektpigmente, ermittelt mit der Laserbeugungsmethode, kann ebenfalls sehr breit variieren. Vorzugsweise enthalten sie keinen oder nur einen sehr geringen Anteil an Feinststaub, d. h. Teilchen einer Teilchengröße $< 5 \mu\text{m}$. Bevorzugt enthalten sie höchstens 10% an Teilchen einer Teilchengröße $> 100 \mu\text{m}$. Insbesondere liegt ihre mittlere Teilchengröße bei 5 bis $50 \mu\text{m}$. Unter mittlerer Teilchengröße wird der nach der Laserbeugungsmethode ermittelte 50%-Medianwert verstanden, d.h., 50% der Teilchen haben einen Teilchendurchmesser \leq dem Medianwert und 50% der Teilchen einen Teilchendurchmesser \geq dem Medianwert.

Vorzugsweise liegt die Partikelgröße der blättchenförmigen Partikel (A) laminar bei 50 bis $300 \mu\text{m}$, bevorzugt 60 bis $250 \mu\text{m}$ und insbesondere 80 bis $200 \mu\text{m}$. Vorzugsweise sind die blättchenförmigen Partikel (A) 1 bis $50 \mu\text{m}$, insbesondere 1 bis $20 \mu\text{m}$ dick.

Der Gehalt der blättchenförmigen Partikel (A) an den blättchenförmigen Effektpigmenten kann sehr breit variieren und richtet insbesondere nach der Dispergierbarkeit und dem Deckvermögen der Effektpigmente und der Intensität der optischen Effekte, die eingestellt werden soll. Vorzugsweise

liegt der Gehalt bei 0,1 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 50 Gew.-% und insbesondere 1 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf (A).

Die blättchenförmigen Partikel (A) enthalten mindestens ein, insbesondere ein, transparentes, insbesondere klares, oligomeres und/oder polymeres Bindemittel. Zu der Bedeutung der Eigenschaften »polymer« und »oligomer« wird auf die deutsche Patentanmeldung DE 100 27 270 A 1, Seite 5, Absatz [0065], verwiesen.

Vorzugsweise werden die Bindemittel aus der Gruppe, bestehend aus

- physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren, thermoplastischen, homopolymeren Polyadditionsharzen und Polykondensationsharzen;
- physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren, thermoplastischen, statistisch, alternierend und/oder blockartig aufgebauten, linearen, verzweigten und/oder kammartig aufgebauten, copolymeren Polyadditionsharzen und Polykondensationsharzen,
- physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren, thermoplastischen Homopolymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren und
- physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren, statistisch, alternierend und/oder blockartig aufgebauten, linearen, verzweigten und/oder kammartig aufgebauten Copolymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren,

ausgewählt.

Unter aktinischer Strahlung wird hier und im Folgenden elektromagnetische Strahlung, wie nahes Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung, Röntgenstrahlung oder Gammastrahlung, insbesondere UV-Strahlung, und Korpuskularstrahlung, wie Elektronenstrahlung, Betastrahlung, Protonenstrahlung, Neutronenstrahlung oder Alphastrahlung, insbesondere Elektronenstrahlung, verstanden.

Geeignete thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbare Bindemittel sind üblich und bekannt und werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 100 27 270 A 1, Seite 5, Absatz [0067], bis Seite 10, Absatz [0100], beschrieben.

Geeignete physikalisch härtbare Bindemittel sind ebenfalls üblich und bekannt und werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 101 20 770 A 1, Spalte 11, Absatz [0082], bis Spalte 13, Absatz [0095], beschrieben.

Selbstverständlich werden stets Bindemittel ausgewählt, die mit den jeweils verwendeten blättchenförmigen Effektpigmenten keine unerwünschten Wechselwirkungen, insbesondere keine Zersetzungsreaktionen, eingehen.

Es ist von Vorteil, wenn die Bindemittel mit den nachstehend beschriebenen Bindemitteln der Partikel (B) verträglich sind. Es ist außerdem von Vorteil, wenn die Bindemittel einen Brechungsindex wie die Bindemittel der Partikel (B) aufweisen. Des Weiteren ist es von Vorteil, wenn die Bindemittel einen Schmelzpunkt oder einen Schmelzbereich haben, der mindestens 10 °C unterhalb des Schmelzpunkts oder des

Schmelzbereichs der Bindemittel der Partikel (B) liegt (vgl. hierzu die deutsche Patentanmeldung DE 100 27 267 A 1, Seite 4, Absätze [0034] bis [0036], [0040] und [0041]). Nicht zuletzt ist es von Vorteil, wenn die Mindestfilmbildetemperatur der Bindemittel mindestens 0 °C, bevorzugt mindestens 10, besonders bevorzugt mindestens 15, ganz besonders bevorzugt mindestens 20 und insbesondere mindestens 25 °C beträgt. Die Mindestfilmbildetemperatur kann ermittelt werden, indem eine wäßrige Dispersion des Bindemittels mittels einer Rakel auf eine Glasplatte aufgezogen oder ein feinverteiltes Bindemittelpulver auf eine Glasplatte appliziert und auf einem Gradientenofen erwärmt wird. Die Temperatur, bei der die pulverförmige Schicht verfilmt, wird als Mindestfilmbildetemperatur bezeichnet. Ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Mindestfilmbildetemperatur«, Seite 391, verwiesen.

Die blättchenförmigen Partikel (A) können noch mindestens einen Zusatzstoff in üblichen und bekannten Mengen enthalten. Vorzugsweise werden die Zusatzstoffe aus der Gruppe, bestehend aus üblichen und bekannten Bestandteilen von Pulverlacken, ausgewählt. Beispiele geeigneter Zusatzstoffe dieser Art sind Vernetzungsmittel, Additive und farbgebende Pigmente, Füllstoffe und Farbstoffe, wie sie in der deutschen Patentanmeldung DE 100 27 270 A 1, Seite 4, Absätze [0046] bis [0050], Seite 5, Absatz [0053] und Seite 11, Absatz [0103] bis Seite 12, Absatz [0107], beschrieben werden.

Die blättchenförmigen Partikel (A) können noch mindestens eine, insbesondere eine, transparente, insbesondere optisch klare, durch ein gerichtetes Applikationsverfahren herstellbare Schicht umfassen. Beispiele für gerichtete Applikationsverfahren sind Gieß-, Rakel-, Walz- oder Extrusionsbeschichtungsverfahren. Vorzugsweise ist die transparente Schicht 1 bis 30 µm, insbesondere 1 bis 20 µm, dick.

Bevorzugt werden die Dicke der transparenten Schicht und die Dicke der die blättchenförmigen Effektpigmente enthaltenden Schicht der blättchenförmigen Partikel (A) so gewählt, dass eine Gesamtschichtdicke von 50 μm , insbesondere 20 μm , nicht überschritten wird.

Die transparente Schicht enthält mindestens eines der vorstehend beschriebenen, oligomeren und/oder polymeren Bindemittel oder sie besteht hieraus. Außerdem kann sie die vorstehend beschriebenen Zusatzstoffe, ausgenommen deckende Pigmente, enthalten. Sie kann, für sich selbst gesehen, physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung und thermisch und mit aktinischer Strahlung, insbesondere physikalisch, gehärtet sein.

Die blättchenförmigen Partikel (A), bzw. die Matrices, worin die blättchenförmigen Effektpigmente eingebettet sind, können physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung oder thermisch und mit aktinischer Strahlung gehärtet sein. Vorzugsweise sind sie physikalisch gehärtet.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe bestehen außerdem aus dem Bestandteil (B).

Bei dem Bestandteil (B) handelt es sich um von blättchenförmigen Effektpigmenten freie, transparente, insbesondere optisch klare, dimensionsstabile, nicht blättchenförmige Partikel oder um blättchenförmige Partikel mit einem Verhältnis von laminaem Durchmesser D zur Schichtdicke d von $D : d < 10 : 1$, insbesondere $< 5 : 1$.

»Dimensionsstabil« bedeutet, dass die transparenten, dimensionsstabilen Partikel unter den üblichen und bekannten Bedingungen der Lagerung unter Anwendung von pulverförmigen Beschichtungsstoffen, insbesondere

Pulverlacken, wenn überhaupt, nur geringfügig agglomerieren und/oder in kleinere Teilchen zerfallen und auch unter dem Einfluss von Scherkräften im wesentlichen ihre ursprüngliche Form bewahren.

Vorzugsweise sind die transparenten, dimensionsstabilen Partikel (B) im wesentlichen kugelförmig oder kugelförmig.

»Im wesentlichen kugelförmig« bedeutet, dass die betreffenden transparenten, dimensionsstabilen Partikel (B) angenähert eine mehr oder weniger regelmäßige Kugelgestalt aufweisen und beispielsweise würfelförmig, eiförmig oder zylinderförmig sind. Dabei können sie eine unregelmäßige Oberfläche aufweisen. Transparente, dimensionsstabile Partikel (B) dieser Art entstehen vor allem bei dem Zerkleinern von groben Granulaten in Mahlaggregaten, wie dies üblicherweise bei der Herstellung von Pulverklarlacken durchgeführt wird.

»Kugelförmig« bedeutet, dass die betreffenden transparenten, dimensionsstabilen Partikel (B) Kugelgestalt mit einer im wesentlichen glatten Oberfläche aufweisen. Transparente, dimensionsstabile Partikel (B) dieser Art entstehen vor allem bei der Herstellung der Partikel (B) mit Hilfe von Dispergierv Verfahren (vgl. z. B. das europäische Patent EP 0 960 152 B 1).

Die Teilchengröße der dimensionsstabilen Partikel (B) kann sehr breit variieren und richtet sich insbesondere nach dem Verwendungszweck der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe. Vorzugsweise liegt die mittlere Teilchengröße, wie vorstehend definiert, bei 20 bis 500 µm, bevorzugt 20 bis 250 µm, und insbesondere bei 20 bis 100 µm. Besonders bevorzugt werden enge Teilchengrößenverteilungen eingestellt, wie sie beispielsweise in den europäischen Patenten EP 0 666 779 B 1 oder EP 0 960 152 B 1 beschrieben werden.

Die transparenten, dimensionsstabilen Partikel (B) können physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar sein (vgl. hierzu auch die deutsche Patentanmeldung DE 100 27 270 A 1, Seite 5, Absätze [0060] bis [0063]). Vorzugsweise sind sie physikalisch oder thermisch härtbar. Sie können die stofflichen Zusammensetzungen aufweisen, wie sie beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 100 27 270 A 1, Seite 5, Absatz [0064], bis Seite 12, Absatz [0107], beschrieben werden. Sie können auch die in der deutschen Patentanmeldung DE 100 27 270 A 1, Seite 4, Absätze [0046] bis [0050], und Seite 5, Absatz [0053], beschriebenen Pigmente, Füllstoffe und Farbstoffe enthalten, sofern diese nicht deckend sind.

Das Mischungsverhältniss von blättchenförmigen Partikeln (A) zu transparenten, insbesondere optisch klaren, dimensionsstabilen, Partikeln (B) kann sehr breit variieren und richtet sich insbesondere nach dem Gehalt an blättchenförmigen Effektpigmenten, die die aus den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen hergestellten erfindungsgemäßen Beschichtungen haben sollen. Vorzugsweise liegt das Mischungsverhältniss bei 1 : 1 bis 1 : 10, insbesondere 1 : 1,5 bis 1 : 5.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe können mit Hilfe der unterschiedlichsten Verfahren hergestellt werden. Vorzugsweise werden sie mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird im Verfahrensschritt (I) mindestens eines der vorstehend beschriebenen, blättchenförmigen Effektpigmente in der wässrigen und/oder organischen Lösung mindestens eines der vorstehend beschriebenen, polymeren und/oder oligomeren Bindemittel dispergiert.

Beispiele geeigneter organischer Lösemittel sind aus D. Stoye und W. Freitag (Editors), »Paints, Coatings and Solvents«, Second, Completely Revised Edition, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, »14.9. Solvent Groups«, Seiten 327 bis 373, bekannt.

Bevorzugt werden organische Lösemittel eingesetzt, die keine störenden Wechselwirkungen mit den Bestandteilen der resultierenden Dispersionen (I) eingehen, insbesondere die Effektpigmente nicht schädigen, ein hohes Lösevermögen für die Bindemittel sowie für gegebenenfalls vorhandene weitere Bestandteile der Dispersionen (I), wie beispielsweise die vorstehend beschriebenen Zusatzstoffe, beispielsweise übliche und bekannte Vernetzungsmittel für thermisch härtbare Bindemittel, haben sowie unter praxisgerechten Trocknungsbedingungen leicht verdampfen. Der Fachmann kann daher geeignete organische Lösemittel leicht anhand ihres bekannten Lösevermögens und ihrer Reaktivität auswählen. Beispiele besonders gut geeigneter organischer Lösemittel werden in der deutschen Patentanmeldung DE 100 57 165 A 1, Seite 6, Absatz [0056], beschrieben.

Der Festkörpergehalt der Dispersionen (I) kann sehr breit variieren und richtet sich vor allem nach der Löslichkeit der Bindemittel in Wasser und/oder organischen Lösemitteln sowie der Dispergierbarkeit der jeweils eingesetzten Effektpigmente. Auch das Effektpigment/Bindemittel-Verhältnis kann sehr breit variieren und richtet sich vor allem nach der Dispergierfähigkeit der Bindemittel für die jeweils eingesetzten Effektpigmente. Vorzugsweise liegt der Festkörpergehalt der Dispersionen (I) bei 10 bis 60 Gew.-%, insbesondere 10 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Dispersion (I). Vorzugsweise liegt das Pigment/Bindemittel-Verhältnis bei 1 : 100 bis 1 : 1, insbesondere 1 : 50 bis 1 : 2. Vorzugsweise liegt der Gehalt der Dispersionen (I) an

Effektpigmenten bei 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 1 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Dispersion (I).

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Dispersion (I) im Verfahrensschritt (II) in einer ersten Alternative (II.1) mit Hilfe eines gerichteten Applikationsverfahrens, durch das eine Ausrichtung der Effektpigmente in eine bestimmte Vorzugsrichtung erzeugt wird, auf einen temporären Träger appliziert. Geeignete gerichtete Applikationsverfahren werden vorstehend beschrieben.

In einer zweiten Alternative (II.1) wird die Dispersion (I) mit Hilfe eines ungerichteten Applikationsverfahrens, durch das keine Ausrichtung der Effektpigmente in eine bestimmte Vorzugsrichtung erzeugt wird, auf eine auf dem temporären Träger befindliche, transparente, insbesondere optisch klare, durch ein gerichtetes Applikationsverfahren hergestellte Schicht appliziert.

Beispiele für ungerichtete Applikationsverfahren sind Spritzapplikationsverfahren.

Vorzugsweise sind die temporären Träger aus Kunststoff, Metall oder Glas aufgebaut. Bevorzugt weisen sie eine glatte Oberfläche mit antihaftenden Eigenschaften auf.

Die transparenten, durch ein gerichtetes Applikationsverfahren aufgetragenen Schichten können die unterschiedlichsten stofflichen Zusammensetzungen haben. Beispielsweise können sie aus den vorstehend beschriebenen, oligomeren und polymeren Bindemitteln bestehen. Sie können aber auch die Zusammensetzungen von Pulverlacken haben, wie sie beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 100 27 270 A 1, Seite 5, Absatz [0064], bis Seite 12,

Absatz [0107], beschrieben werden, nur dass sie keine deckenden Pigmente enthalten. Sie können physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar sein. Vorzugsweise sind sie 1 bis 30 μm dick.

Vorzugsweise werden im Verfahrensschritt (II) bei der Alternative (II.1) die Schichten (II.1) in einer Nassschichtdicke appliziert, dass nach dem Trocknen oder dem Trocknen und der Härtung, bevorzugt mit Hilfe der vorstehend beschriebenen Härtungsmethoden, insbesondere durch Trocknen und physikalische Härtung, der Schichten (II.1) im Verfahrensschritt (III) eine Trockenschichtdicke von 1 bis 50 μm , insbesondere 1 bis 20 μm , resultiert.

Vorzugsweise werden im Verfahrensschritt (II) bei der Alternative (II.2) die Schichten (II.2) in einer Nassschichtdicke appliziert, dass nach dem Trocknen oder dem Trocknen und der Härtung, bevorzugt mit Hilfe der vorstehend beschriebenen Härtungsmethoden, insbesondere durch Trocknen und physikalische Härtung, der Schichten (II.2) im Verfahrensschritt (III) eine Trockenschichtdicke von 1 bis 49 μm , insbesondere 1 bis 20 μm , resultiert. Bevorzugt wird die Trockenschichtdicke der Schichten (II.2) so gewählt, dass zusammen mit der transparenten Schicht eine Gesamtschichtdicke von 2 bis 50 μm , insbesondere 2 bis 20 μm , resultiert.

Im Verfahrensschritt (IV) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die im Verfahrensschritt (III) resultierenden Schichten (III) für sich alleine [Alternative (II.1)] oder i. V. m. der transparenten, insbesondere optisch klaren, Beschichtung [Alternative (II.2)] von dem temporären Träger abgelöst. Vorzugsweise geschieht dies durch Ultraschall oder durch mechanische Einwirkung, insbesondere durch Einwirkung eines scharfen Flüssigkeitstrahls, wobei darauf zu achten ist, dass die eingesetzten

Flüssigkeiten nicht die Schichten (III) wieder auflösen. Bei der Ablösung der Schichten (III) von dem temporären Trägern resultieren die blättchenförmigen Teile (IV).

Im Verfahrensschritt (V) werden die blättchenförmigen Teile (IV) zerkleinert und nach der Partikelgröße klassiert. Hierzu können die auf dem Gebiet der pulverförmigen Beschichtungsstoffe üblichen und bekannten Mahlaggregate und Sichtungsvorrichtungen verwendet werden. Die resultierenden blättchenförmigen Partikel (A) haben generell eine Partikelgröße, die größer ist als die des darin enthaltenen blättchenförmigen Effektpigments. Die in den blättchenförmigen Partikeln (A) enthaltenen blättchenförmigen Effektpigmente sind vollständig oder nahezu vollständig parallel zur Oberfläche der Partikel (A) ausgerichtet.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe werden die blättchenförmigen Partikel (A) im Verfahrensschritt (VI) des erfindungsgemäßen Verfahrens mit den vorstehend beschriebenen, transparenten, insbesondere optisch klaren, dimensionsstabilen, pulverförmigen Partikeln (B) vermischt. Vorzugsweise werden die vorstehend beschriebenen Mischungsverhältnisse angewandt. Methodisch bietet das Vermischen von (A) und (B) keine Besonderheiten, sondern es werden die üblichen und bekannten Verfahren und Vorrichtungen zum trockenen Vermischen von pulverförmigen Stoffen angewandt.

Das erfindungsgemäße Verfahren liefert die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe in besonders einfacher und hervorragend reproduzierbarer Weise.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe lassen sich mit Hilfe der üblichen und bekannten Applikationsverfahren für Pulverlacke, wie sie beispielsweise in der Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben

AG, »Pulverlacke«, 1990, oder der Firmenschrift von BASF Coatings AG, »Pulverlacke, Pulverlacke für industrielle Anwendungen«, Januar 2000, beschrieben wird, hervorragend weiter verarbeiten. Nach ihrer Applikation können sie in einfacher Weise physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung oder thermisch und mit aktinischer Strahlung, insbesondere physikalisch oder thermisch, gehärtet werden, wie dies beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 100 27 270 A 1, Seite 15, Absätze [0140] bis [0148] beschrieben wird.

Insbesondere sind die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe hervorragend für die Herstellung von farb- und/oder effektgebenden Beschichtungen auf Substraten, insbesondere von einschichtigen oder mehrschichtigen Lackierungen, geeignet.

Es ist ein ganz besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, dass sie insbesondere für die Beschichtung von Substraten, wie Karosserien von Fortbewegungsmitteln, inklusive Fluggeräte, Wasserfahrzeuge, mit Muskelkraft betriebene Fahrzeuge und Kraftfahrzeuge, sowie Teilen hiervon, Bauwerke im Innen- und Außenbereich sowie Teilen hiervon, Möbel, Fenster, Türen, industrielle Kleinteile, Coils, Container, Verpackungen, weiße Ware, Folien, optische Bauteile, elektrotechnische Bauteile, mechanische Bauteile oder Glashohlkörper, sind.

Wegen der vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe haben die erfindungsgemäßen Beschichtungen herausragende optische Eigenschaften, insbesondere was die Brillanz, die Helligkeit und den Farbenflop betrifft. Die erfindungsgemäßen Beschichtungen weisen die Automobilqualität auf und können deshalb auch für die Lackierung von Automobilen der Oberklasse eingesetzt werden.

Beispiele und Vergleichsversuche

Beispiel 1

Die Herstellung von blättchenförmigen Partikeln (A)

20 Gewichtsteile eines blättchenförmigen Aluminiumeffektpigments (Alphate ® 7670 NS der Firma Toyal; berechnet auf den Festkörpergehalt) wurden in einer Lösung aus 80 Gewichtsteilen Polymethylmethacrylat der Bezeichnung Plexiglas ® Formmasse 8N glasklar (Firma Röhm GmbH & Co. KG) und 320 Gewichtsteilen Aceton in einem Dissolver während zehn Minuten schonend dispergiert. Die resultierende Dispersion wurde in einer Präzisionsbeschichtungsanlage mit einem Messergießer auf ein Substrat aus Polyethylenterephthalat appliziert. Dabei wurde der Spalt Substrat/Gießlineal auf 60 µm eingestellt. Die applizierte Schicht wurde in der Anlage bei 80 °C getrocknet. Bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von 30 m/Minute wurde eine Schicht einer Dicke d von $5 \pm 0,2$ µm erhalten. In der Schicht waren die blättchenförmigen Aluminiumeffektpigmente vollständig parallel zur Oberfläche angeordnet.

Die Schicht wurde mittels eines scharfen Wasserstrahls in einer kontinuierlich laufenden Anlage entschichtet. Das resultierende Gemisch aus Wasser und blättchenförmigen Teilen wurde abgenutscht und während zwölf Stunden bei 80 °C getrocknet. Anschließend wurden die blättchenförmigen Teile in einer Schneidemühle gemahlen, und es wurden die blättchenförmigen Partikel (A) eines laminaren Durchmessers D von 90 bis 180 µm zur weiteren Verwendung abgetrennt.

Beispiel 2

Die Herstellung eines Beschichtungsstoffs aus den Bestandteilen (A) und (B)

Es wurden 32,5 Gewichtsteile der blättchenförmigen Partikel (B) des Beispiels 1 mit 67,5 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Pulverlackes auf der Basis von Methacrylatcopolymerisaten trocken vermischt. Der resultierende Beschichtungsstoff war hervorragend für die Herstellung von effektgebenden Lackierungen geeignet.

Beispiel 3 und Vergleichsversuch V 1

Die Herstellung von effektgebenden Lackierungen

Für das Beispiel 3 wurde der Beschichtungsstoff des Beispiels 2 verwendet.

Für den Vergleichsversuch V 1 wurde ein nach dem üblichen und bekannten Standard-Bonding-Verfahren hergestellter, mit dem Aluminiumeffektpigment pigmentierter Pulverlack (Stabil ® 7608 der Firma Benda-Lutz) verwendet.

Die Beschichtungsstoffe enthielten jeweils die gleiche Menge an Aluminiumeffektpigment. Sie wurden elektrostatisch auf Prüfbleche appliziert und eingebrannt, sodass jeweils die gleiche Schichtdicke resultierte. Die Helligkeit L^* wurde mit dem Messgerät Byk ® Colorview unter Verwendung der Lichtarten D65/TL und 84/A gemessen und nach CIELAB ausgewertet. Bei der Beschichtung des Beispiels 3 resultierte eine Helligkeit L^* von 71,5, die wesentlich höher war als die Helligkeit L^* von 57 der Beschichtung des Vergleichsversuchs V 1.